

ICS 75.060

CCS E 24

C I E S C

团 体 标 准

T/CIESC XXXX—XXXX

脱硫脱碳捕集液中典型杂质化合物分析
气相色谱法

Determination of typical impurity compound in desulfurization and
decarbonization solution by gas chromatography

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国化工学会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、锦州石化分公司、辽阳石化分公司、大庆油田有限责任公司、川庆钻探公司、长庆油田分公司。

本文件主要起草人：史得军、刘克峰、时文、陈菲、霍明辰、李应文、崔岩、王茁笋、江昆仑、徐延勤、王春丽、刘钊、赵伟、黄文、王伟。

脱硫脱碳捕集液中典型杂质化合物分析 气相色谱法

警示：本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了采用气相色谱法测定脱硫脱碳捕集液中典型杂质化合物的含量。

本文件适用于脱硫脱碳捕集液中乙酸、乙二醇、二乙二醇、*N*-甲基单乙醇胺、*N,N*-二甲基乙醇胺含量的测定，所测定单体化合物质量含量范围为0.01 wt%~2.00 wt%。本文件也适用于天然气、液化气等净化过程脱硫溶液、脱水溶液中杂质化合物含量的测定。

本文件并不旨在对脱硫脱碳捕集液中所有杂质化合物进行分析。本文件也适用于其他杂质化合物组成含量的测定，但未考察方法精密度。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 4946-2008 气相色谱法 术语

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 4946界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

响应因子 response factor

进入检测器中组分的量与检测器产生的相应峰值的比值。组分*i*的量和峰值分别用质量和峰面积表示，响应因子的表达式为：

$$f_i = m_i / A_i$$

[来源：GB/T 4946-2008，5.15]

3.2

相对响应因子 relative response factor

组分*i*与内标化合物响应因子的比值称为该物质的相对响应因子。峰值用峰面积的相对质量响应因子的表达式为：

$$f_{s,i} = (m_i / A_i) / (m_{st} / A_{st})$$

[来源：GB/T 4946-2008，5.15.1]

3.3

脱硫脱碳捕集液 desulfurization and decarbonization solution

石油生产和加工过程中，用于捕集和吸收酸性气体（如二氧化碳CO₂、二氧化硫SO₂、硫化氢H₂S等）的液体溶剂。

4 原理

样品加入一定量的二乙二醇单甲醚作为内标化合物后混匀。将适量含内标化合物的样品注入配置氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，各组分在色谱柱上被有效分离。记录试样中待测杂质化合物和内标化合物的峰面积，根据内标法计算脱硫脱碳捕集液中待测杂质化合物含量。

5 试剂与材料

5.1 氮气：纯度不低于 99.99%(体积分数)，经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

5.2 氢气：纯度不低于 99.99%(体积分数)，经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

5.3 空气：经硅胶及 5A 分子筛干燥，净化。

警示：上述气体为高压压缩气体或极易燃气体，应注意安全使用。

5.4 乙酸：纯度不低于 99.5%。

5.5 乙二醇：纯度不低于 98.0%。

5.6 二乙二醇：纯度不低于 99%。

5.7 N-甲基单乙醇胺：纯度不低于 99.0%。

5.8 N,N-二甲基乙醇胺：纯度不低于 98.0%。

5.9 二乙二醇单甲醚：纯度不低于 99.00%。

5.10 N-甲基二乙醇胺：纯度不低于 99%。

警示：上述物质为易燃液体或固体，人如果摄取或吸入可能有害或者致命。

5.11 水：符合 GB/T 6682 规定的 III 级以上规格实验室用水。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪

6.1.1 仪器准备

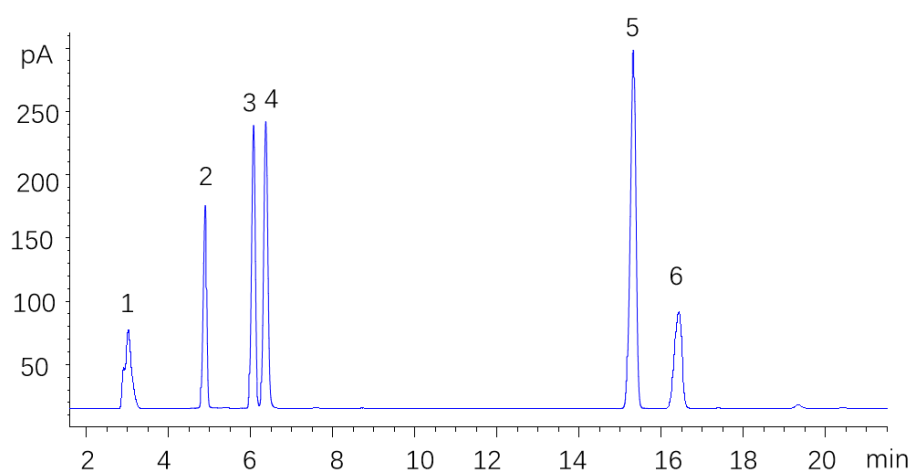
气相色谱系统应配备进样口、色谱柱、色谱柱温箱、氢火焰离子化检测器和数据采集系统。典型的气相色谱操作条件见表 1，典型条件下杂质化合物的色谱图见图 1，杂质化合物的名称及保留时间见表 2。可以使用其他任何能够产生同等色谱分离效果的气相色谱仪和操作条件。

表1 典型的气相色谱操作条件

项目		操作条件
色谱柱	固定相	碱去活二苯基/二甲基聚硅氧烷
	柱长/m	30

表 1 典型的气相色谱操作条件（续）

项目		操作条件
	柱内径/mm	0.32
	液膜厚度/ μm	5
载气（氮气）流量/（mL/min）		3.0
柱温条件		初温 80 $^{\circ}\text{C}$ ，以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 0 min； 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min
汽化室温度/ $^{\circ}\text{C}$		300
分流比		100:1
进样量/ μL		0.1
进样口衬管		惰性分流衬管，衬管体积 990 μL
氢火焰离子化检测器	检测器温度/ $^{\circ}\text{C}$	300
	合成空气流量/（mL/min）	400
	氢气流量/（mL/min）	40
	补偿气流量/（mL/min）	25



标引序号说明：

- 1——乙酸；
- 2——乙二醇；
- 3——二乙二醇；
- 4——*N*-甲基单乙醇胺；
- 5——二乙二醇单甲醚；
- 6——*N,N*-二甲基乙醇胺。

图1 典型条件下杂质化合物的色谱图

表 2 杂质化合物的名称及保留时间

峰序号	化合物	保留时间 min
1	乙酸	3.34
2	乙二醇	5.49
3	二乙二醇	6.52
4	<i>N</i> -甲基单乙醇胺	7.16
5	二乙二醇单甲醚	16.86
6	<i>N,N</i> -二甲基乙醇胺	18.08

6.1.2 进样口

宜采用分流/不分流进样口，也可采用程序升温进样口。

6.1.3 色谱柱温箱

可在 60 °C~260 °C 的温度范围内实现线性程序升温。升温速率应能够重现。

6.1.4 载气流量控制

色谱仪应配备载气压力或流量控制器，使得在整个分析周期中色谱柱内载气流速恒定。

6.1.5 微量注射针

5 μ L 或 10 μ L。推荐使用自动进样方式。

6.1.6 检测器

使用氢火焰离子化检测器，检测器最低检测限 10^{-11} g/s~ 10^{-10} g/s（对正己烷，以碳计），线性动态范围 $10^5 \sim 10^6$ 。

6.1.7 数据采集系统

可显示色谱图、测量峰面积。测量的最大面积应在所使用的采集系统的线性范围内。

6.2 磨口具塞锥形瓶：玻璃材质，25 mL。

6.3 色谱瓶：2 mL。

6.4 移液枪：0.1 mL 和 1 mL。

6.5 分析天平：感量 0.0001 g。

7 取样

除有特殊规定，取样应按 GB/T 4756 进行。样品应存储于密闭容器中。储存温度要求不大于 25 °C。

8 标准溶液配制

8.1 相对响应因子标准溶液配制

根据待测试样组成，采用锥形瓶配制每种待测组分化合物质量分数约为 2.00% 的水溶液作为相对响应因子标准溶液。

8.2 内标溶液配制

采用锥形瓶配制二乙二醇单甲醚质量分数约为 50.00%的水溶液作为内标溶液。

9 气相色谱分析

9.1 空白分析

按照 6.1 规定的气相色谱条件进行空白分析，以验证气相色谱仪内物质的残留情况。空白运行结果中不应检出待测化合物和内标化合物。若检测出待测化合物和内标化合物，应进行系统老化，直至色谱系统中无干扰杂质。推荐的色谱系统老化条件见表 3。

表3 推荐的色谱系统老化条件

项目		参数
载气（氮气）流量/（mL/min）		2.0
柱温条件		初温 60 °C，以 10 °C/min 升温至 260 °C，保持 60 min
汽化室温度/°C		350
分流比		100:1
进样量/μL		0
氢火焰离子化检测器	检测器温度/°C	300
	合成空气流量/（mL/min）	400
	氢气流量/（mL/min）	40
	补偿气流量/（mL/min）	25

9.2 相对响应因子标准溶液分析

9.2.1 用移液枪取 1.0 g 相对响应因子标准溶液(8.1)至色谱瓶 A，然后用移液枪取 0.1 g 内标溶液(8.2)加入至上述色谱瓶 A。将色谱瓶 A 内溶液混合均匀，作为相对响应因子待测液。

9.2.2 按照 6.1 规定的气相色谱条件分析 9.2.1 色谱瓶 A 中含有内标化合物的相对响应因子待测液。

9.2.3 相对校正因子待测液重复测定 2 次。所有待测化合物连续 2 次相对校正因子分析的结果(10.1.1)之差不应大于其算术平均值的 10%。否则应当重复分析待测试样，直到连续 2 次相对校正因子分析的结果之差不大于其算术平均值的 10%。

9.3 样品分析

9.3.1 用移液枪取 1.0 g 样品到色谱瓶 B，然后用移液枪取 0.1 g 内标溶液（见 8.2）加入到上述色谱瓶 B。将色谱瓶 B 内溶液混合均匀，作为待测试样。

9.3.2 按照 6.1 规定的气相色谱条件分析 9.3.1 色谱瓶 B 中含有内标化合物的待测试样。

9.3.3 待测试样重复测定 2 次。所有待测化合物连续 2 次分析的结果（10.2.1）之差不应大于其算术平均值的 10%。否则应当重复分析待测试样，直到连续 2 次分析的结果之差不大于其算术平均值的 10%。

10 结果计算

10.1 相对响应因子计算

10.1.1 根据 9.2.2 色谱分析结果, 化合物 i 对内标化合物二乙二醇单甲醚相对响应因子 RRF_i , 按式 (1) 计算:

$$RRF_i = \frac{c_i}{c_s} \times \frac{m_i}{m_s} \times \frac{A_s}{A_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_i ——相对响应因子标准溶液中化合物 i 的质量分数, %;

m_i ——相对响应因子标准溶液质量, 单位为克 (g);

A_s ——相对响应因子待测液中二乙二醇单甲醚的色谱峰面积;

c_s ——内标溶液中二乙二醇单甲醚的质量分数, %;

m_s ——内标溶液质量, 单位为克 (g);

A_i ——相对响应因子待测液中化合物 i 的色谱峰面积。

10.1.2 取连续 2 次测定结果的算术平均值作为待测化合物的相对响应因子。

10.2 待测化合物质量浓度计算

10.2.1 根据 9.3.2 色谱分析结果, 试样中待测化合物 j 的质量分数 c_j , 以% (质量分数) 表示, 按式 (2) 计算:

$$c_j = RRF_j \times \frac{A_j}{A_s} \times \frac{m_s \times c_s}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

RRF_j ——试样中待测化合物 j 对二乙二醇单甲醚的相对响应因子;

A_j ——待测试样中待测化合物 j 的色谱峰面积;

A_s ——待测试样中二乙二醇单甲醚的色谱峰面积;

m_s ——加入待测试样中内标溶液质量, 单位为克 (g);

c_s ——内标溶液中二乙二醇单甲醚的质量分数, %;

m ——加入待测试样中样品的质量, 单位为克 (g)。

10.1.2 取连续 2 次测定结果的算术平均值作为最终试验结果。

11 结果表述

对于任一试样, 各组分的含量以两次平行测定结果的算术平均值表示其分析结果, 并按 GB/T 8170 的规定进行数值修约, 化合物质量分数应精确至 0.01 %。

12 精密度

12.1 概述

本文件的精密度数据来自 9 个实验室对 9 个不同组成样品的测试结果。按照 GB/T 6379.2 的方法, 经统计分析确定本文件的精密度。按下述规定判断试样结果的可靠性 (95%置信水平)。

12.2 重复性

同一操作者, 在同一实验室, 使用同一仪器, 按照相同的方法, 对同一试样进行测定所得的两个试验结果之差不应超过表 4 中重复性限值 (r)。

12.3 再现性

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不应超过表 4 中再现性限值（ R ）。

表4 脱硫脱碳捕集液杂质组分分析重复性和再现性结果

单位：质量分数/%

组分名称	重复性限（ r ）	再现性限（ R ）
乙酸	0.02	$0.3874 \times X^{0.787}$
乙二醇	0.02	$0.2216 \times X^{0.5781}$
二乙二醇	0.02	$0.1797 \times X^{0.3828}$
N-甲基单乙醇胺	0.02	$0.1384 \times X^{0.6281}$
N,N-二甲基乙醇胺	0.02	$0.2052 \times X^{1.0831}$
注：X 为各组分质量分数的平均值		

13 报告

报告应包括下列内容：

- 有关样品的全部资料，例如样品名称、批号、采样地点、采样日期、采样时间等。
- 本标准编号。
- 分析结果。
- 测定中观察到的任何异常现象的细节及其说明。
- 分析人员的姓名及分析日期等。

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到
中国化工学会文字上的许可外，不许以任何形式复制该标准。
中国化工学会地址：北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层
邮政编码：100029 电话：010-64455951 传真：010-64411194
网址：www.ciesc.cn